

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279833

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C09D 4/06  
C09D 5/00  
C09D155/00  
// C08F299/08

(21)Application number : 09-085126

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 03.04.1997

(72)Inventor : HOSOKAWA NORITAKA  
HAYAMA KAZUhide

## (54) ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an active-energy-ray-curable coating compsn. which forms a coating film excellent in antistatic properties by incorporating a polymer having organopolysiloxane units and quaternary ammonium salt units and a polyfunctional acrylate having at least three acryloyl groups into the same.

**SOLUTION:** This compsn. contains 1-40 wt.% polymer having organopolysiloxane units and quaternary ammonium salt units, 60-99 wt.% polyfunctional acrylate having at least three acryloyl groups in the molecule. 0-20 wt.% other polymerizable monomer, and 1-5 wt.% photopolymerization initiator. The polymer is obtd. by copolymerizing an organopolysiloxane compd. having a free-radical-polymerizable group or two mercapto groups in the molecule and a tert. amine compd. [e.g. N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate] having a free-radical-polymerizable group in the molecule and quaternizing the resultant tert. amine polymer with a quaternizing agent to convert it into a quaternary ammonium salt.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3792339

[Date of registration] 14.04.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-00662

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 12.01.2005

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279833

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 4/06  
5/00  
155/00  
// C 0 8 F 299/08

識別記号

F I  
C 0 9 D 4/06  
5/00 C  
155/00  
C 0 8 F 299/08

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-85126

(22) 出願日 平成9年(1997)4月3日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 細川 範孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 葉山 和秀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック基材上に、活性エネルギー線を照射することにより硬化し、帯電防止性、透明性、耐摩耗性に優れた皮膜を形成する活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供する。

【解決手段】 オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体(A)と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)を含有する活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体(A)と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)を含有する、活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項2】 (A)成分のオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体が、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物、および必要に応じ(メタ)アクリル酸エステルとを共重合して得た3級アミン重合体化合物をアルキルクロライドで4級アンモニウム塩とすることにより得られるものである、請求項1記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項3】 (A)成分の重合体が、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体である、請求項1記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項4】 (A)成分のオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体が、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物、および官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルとを共重合して得られた共重合体に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加して得た3級アミン重合体化合物をアルキルクロライドで4級アンモニウム塩とすることにより得られた側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体である、請求項3記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項5】 (A)成分の重合体1~40重量%、(B)成分の三官能以上のアクリレート60~99重量%、(C)他の重合性単量体0~20重量%、(D)光重合開始剤を含有する請求項1または3に記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線を照射することにより硬化し、耐摩耗性、帯電防止性、および透明性に優れた皮膜を形成する活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチック製品、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、酢酸セルロース等は、その軽量性、易加工性、耐衝撃性などが優れているので容器、インス

トルメントパネル、包装材、ハウジング等種々の用途に使用されている。

【0003】しかしながら、これらプラスチック製品は表面硬度が低いため傷がつき易く、ポリカーボネートのような透明な樹脂においては、その樹脂が持つ本来の透明性あるいは外観が著しく損なわれるという欠点があり、耐摩耗性を必要とする分野でのプラスチック製品の使用を困難なものとしている。このため、これらプラスチック製品の表面に耐摩耗性を付与する活性エネルギー線硬化性ハードコート材料(被覆材)が求められている。しかしながら、市販の活性エネルギー線硬化性ハードコート材料の硬化層は表面固有抵抗値が高く静電気が発生しやすいという大きな欠点を有しており、この静電気の発生は埃の製品への付着を促進し、製品の美観、透明性を損なう原因となっている。このような欠点を回避するため、プラスチック製品の表面に耐摩耗性および帯電防止性を付与する皮膜を与える活性エネルギー線硬化性被覆材が求められている。

【0004】耐摩耗性、帯電防止性および透明性を具備した皮膜を与える活性エネルギー線硬化性樹脂被覆材としては、例えば、四級アンモニウム塩を有する共重合体と多官能(メタ)アクリル酸エステルを含有する被覆組成物(特開平6-73305号公報、特開平6-180859号公報)が既に提案されている。これら公報に記載される被覆材より得られる皮膜の帯電防止性(表面固有抵抗)は $10^{10} \sim 10^{12} / \Omega$ のレベルであり、自動車のインストルメントパネル、包装材の用途では十分であるが、現在、コンピュータや通信機器のハウジング、IC、LED等の精密部材の搬送容器等の用途においては $10^8 \sim 10^9 / \Omega$ のレベルのより高度な帯電防止性能が要求されてきている。上述の公報記載の被覆材では、皮膜の帯電防止性のレベルを上げようとするれば、被覆組成物中の四級アンモニウム塩を有する共重合体の相対的な量を増やしていく必要があり、その場合は得られる皮膜の耐摩耗性が低下するという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐摩耗性に富み、帯電防止性能に優れた皮膜を与える被覆組成物の提供を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体(A)と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)を含有する、活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供するものである。

## 【0007】

【作用】(A)成分の帯電防止性を有する重合体は、分子中のオルガノポリシロキサン骨格により皮膜表面に引き上げられるため、従来と同じ配合量であっても十分な帯電防止性を有する皮膜が得られ、耐摩耗性を低下させ

ることがない。また、この重合体にオルガノポリシロキサン骨格が導入されることにより重合体の親水性が低減され、(B)成分の多官能アクリレートとの相溶性が向上し、得られる皮膚の透明性が向上する。

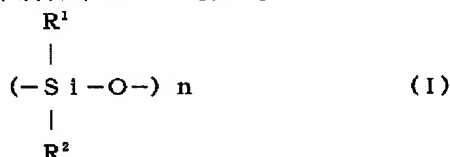
【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(A) オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体：(A)成分の重合体は、皮膚に帯電防止性能を与えるもので、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体で、必要によりこの重合体は、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するものであってもよい。

【0009】この(A)成分の重合体は、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)とを重合して得た3級アミン重合体化合物を、4級化剤で4級アンモニウム塩とすることにより得られる。オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)を共重合する際、これらの単量体に加えて他の(メタ)アクリル酸エステル(a3)を共重合させることもできる。

【0010】また、この(A)成分の重合体は、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a\*

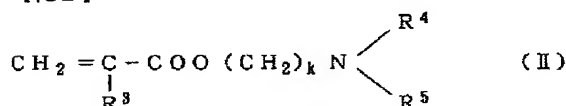


【0014】(式中、 $R^1$  と  $R^2$  は同一でも異なってもよく、メチル基もしくはフェニル基であり、 $n$  は5以上の整数を表す。)

(a1)のオルガノポリシロキサンの数平均分子量は400~60,000、好ましくは1,000~30,000が好ましい。(a2)成分の1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物は、下式(II)で表される。

【0015】

【化2】



【0016】(式中、 $R^3$  はHまたは $CH_3$ を、 $R^4$  と  $R^5$  はHまたは置換基を含んでもよい炭素数が1~9のアルキル基を、 $k$  は1~6の整数を表す。)

かかる(a2)成分としては、例えばN,N-ジメチル

\*1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する4級アンモニウム塩(a4)とを重合することにより得られる。オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有する4級アンモニウム塩(a4)を共重合する際、これらの単量体に加えて他の(メタ)アクリル酸エステル(a3)を共重合することもできる。

【0011】1分子中に1個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a1)は、アクリル、メタクリル、スチリル、ケイ皮酸エステル、ビニル、アリル等のラジカル重合性基を1分子中に1個有するものである限り特に制限されないが、これ(a1)とラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)またはラジカル重合性基を有する4級アンモニウム塩(a4)との共重合の容易さを考慮すると、アクリル、メタクリル、スチリルのラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。

【0012】また、ラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)またはラジカル重合性基を有する4級アンモニウム塩(a4)が重合する際連鎖移動によりスルフィド結合を介して重合体中に導入される1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a1)も好適に用いることができる。これらオルガノポリシロキサン化合物(a1)に含まれるオルガノポリシロキサン単位は下記一般式(I)で表される。

【0013】

【化1】

アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノブチルメタクリレート、N,N-ジヒドロキシエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0017】また、(a4)成分の1分子中に1個のラジカル重合性基を有する4級アンモニウム塩としては、上記式(II)で表される3級アミン化合物を、例えばメチルクロライド、ブチルクロライド等のアルキルクロライド、メチルプロマイド、メチルベンジルクロライド、ベンジルクロライド等のハロゲン化物、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸類、p-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル類等の4級化剤により4級化したものが挙げられる。

【0018】オルガノポリシロキサン化合物(a1)と

1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)または4級アンモニウム塩(a4)とを共重合する際、これら単量体に加えて(メタ)アクリル酸エステル(a3)を用いることができる。かかる(a3)成分の(メタ)アクリル酸エステルとしては、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソ-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0019】オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)または4級アンモニウム塩(a4)とを共重合する際、オルガノポリシロキサン化合物(a1)の使用量は、共重合性単量体100重量%中、1~40重量%、好ましくは5~30重量%である。1重量%未満ではビニル重合体を皮膜表面に引き出す(グリーダウト)能力に欠け、皮膜に十分な帯電防止性が得られない。また、40重量%を超えると1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)または4級アンモニウム塩(a4)の使用割合が低下し、十分な帯電防止性が得られない。

【0020】他方の、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)または4級アンモニウム塩(a4)の使用量は、共重合性単量体100重量%中、60~99重量%、好ましくは60~95重量%である。60重量%未満では皮膜に十分な帯電防止性が得られない。また、99重量%を超えるとオルガノポリシロキサン化合物(a1)の使用割合が低下し皮膜に十分な帯電防止性が得られない。

【0021】上記、単量体(a1)、(a2)、(a3)および(a4)の共重合は、溶剤中で、通常のラジカル重合開始剤を用いて行われる。溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-ソ-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエー

テル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート等のエーテルエステル類および水が挙げられ、またこれらを混合使用することもできる。

【0022】重合反応に使用するラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が好適に用いられる。重合液中の単量体濃度は通常10~60重量%であり、重合開始剤は通常単量体混合物に対し、0.1~10重量%、好ましくは0.3~2重量%の量使用される。

【0023】オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)、および必要に応じ(メタ)アクリル酸エステル(a3)を共重合した場合は、共重合して得た3級アミン重合体化合物を4級化剤を用いて4級アンモニウム塩(A)とする。4級化剤としては、例えばメチルクロライド、ブチルクロライド等のアルキルクロライド、メチルプロマイド、メチルベンジルクロライド、ベンジルクロライド等のハロゲン化物、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸類、p-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル類等が挙げられる。

【0024】これらの方法で得られるオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体(A)の中でも、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)、および必要に応じ(メタ)アクリル酸エステル(a3)を共重合して得た、3級アミン重合体化合物をアルキルクロライドで4級アンモニウム塩とすることにより得られる重合体が、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートとの相溶性に優れ、透明性の良い皮膜が得られる点から特に望ましい。

【0025】オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体(A)として、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体を用いると、活性エネルギー線照射時にこの重合体(A)と多官能アクリレート(B)との間に結合が形成され、帯電防止性能の耐久性の向上をはかることができる。

【0026】オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体の側鎖に(メタ)アクリ

リロイル基を有する重合体(A)は、例えば、オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)または4級アンモニウム塩(a4)を共重合する際、これら単量体に加えてグリシジル(メタ)アクリレートと共重合した後、(メタ)アクリル酸を付加(3級アミン化合物(a2)を用いた場合は、さらに得られた3級アミン重合体化合物を4級化剤で4級アンモニウム塩にする)することにより得られる。

【0027】また、オルガノポリシロキサン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)または4級アンモニウム塩(a4)を共重合する際、これら単量体に加えてヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートと共重合した後、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートとトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物のモル比1対1の付加体や、メタクリロイルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等を付加(3級アミン化合物(a2)を用いた場合は、さらに、得られた3級アミン重合体化合物を4級化剤で4級アンモニウム塩にする)することにより得られる。

【0028】これらの方法で得られるオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体(A)の中でも、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a2)、および官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルを共重合し、次いでこの重合体に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加した後、3級アミン化合物をアルキルクロライドで4級アンモニウム塩とすることにより得られる重合体

(A)が、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(B)との相溶性に優れ、透明性の良い塗膜が得られる点から特に望ましい。

【0029】(B)多官能アクリレート

(B)成分の分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペ

ンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラカルボン酸二無水物と分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートを反応して得られるカルボキシル基含有多官能アクリレート、およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0030】テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリト酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビフタル酸無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、1,2,3,4-シクロペンタテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-テトラリン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0031】また、分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートの具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、およびこれらの混合物等が挙げられる。これら分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートの中でも、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、テトラカルボン酸二無水物と分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートを反応して得られるカルボキシル基含有多官能アクリレート、およびこれらの混合物が耐摩耗性の優れた皮膜を与える点から特に望ましい。

【0032】任意成分：上記(A)成分のオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体および(B)成分の分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートの他に、他の重合性単量体(C)、例えば分子内に1個または2個のアクリロイル基を有するアクリレートを用いることをさまたげるものではない。具体的には、アクリロイル基を2個有するウレタンアクリレートやエポキシアクリレートを、耐摩耗性および帯電防止性の低下しない範囲(皮膜成分中の20重量%以下)で用いることができる。

【0033】又、被覆組成物の硬化に活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、上記オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体と、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートに加えて光重合開始剤が用いられる。光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロタン-1-オン、ミヒラズケトン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられ、これらの光重合開始剤は2種以上を適宜に併用することもできる。

【0034】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物には、皮膜物性を改良する目的で紫外線吸収剤(例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系紫外線吸収剤)、紫外線安定剤(例えば、ヒンダードアミン系紫外線安定剤)、酸化防止剤(例えば、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤)、ブロッキング防止剤、スリップ剤、レベリング剤等のこの種の組成物に配合される種々の添加剤を皮膜を形成する組成中に各々、0.01~2重量%配合することができる。更に、被覆組成物の粘度調整や重合体の製造の際に用いた溶剤と同一のものを使用することができる。

【0035】被覆組成物：(A)成分のオルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体の使用量は、溶剤を除いた皮膜形成の固形成分100重量%中、1~40重量%、好ましくは5~25重量%である。1重量%未満では十分な帯電防止性を有する皮膜が得られない。また、40重量%を超えると皮膜の耐摩耗性が低下する。また、(B)成分の分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートの使用量は、溶剤を除いた皮膜形成の固形成分100重量%中、60~99重量%、好ましくは75~95重量%である。60重量%未満では十分な耐摩耗性を有する皮膜が得られない。また99重量%を超えると、十分な帯電防止性を有する皮膜が得られない。

【0036】(A)、(B)成分以外の他の重合性単量体(C)は、組成物の粘度調整、得られる皮膜に可撓性を付与する目的で皮膜形成の固形成分中の20重量%以下、好ましくは、3~10重量%用いられる。光重合開始剤は、(A)、(B)および(C)の重合性成分の和

の10重量%以下、好ましくは1~5重量%用いられる。

【0037】本発明の被覆組成物は、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、塩化ビニル樹脂及びABS樹脂等のプラスチック基材に、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、及びグラビアコート、ロールコート、ブレードコート及びエアナイフコート等の塗工器具による塗工方法で、溶剤乾燥、活性エネルギー線照射後、プラスチック基材表面に1~50μm、好ましくは1~20μmの肉厚の皮膜が得られよう塗工する。

【0038】次いで、塗布した被覆組成物層を架橋硬化せしめるため、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハイドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等の光源から発せられる紫外線あるいは、通常20~2000kVの電子線加速器から取り出される電子線、α線、β線、γ線の活性エネルギー線を照射し、硬化させて皮膜を形成させる。この皮膜の表面固有抵抗値は $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ のレベルであり、透明性、耐摩耗性に富む。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ意味する。

【0040】(オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体の合成例)：

(合成例1)片末端にスチレン基を有する数平均分子量が11,300のオルガノポリシロキサン化合物[信越化学工業(株)製商品名：X-22-2440]30部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート70部、およびイソプロピルアルコール150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール83.3部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体[I]溶液(固形分34%)を得た。

【0041】(合成例2)両末端にメルカプト基を有する数平均分子量が3,340のオルガノポリシロキサン化合物[信越化学工業(株)製商品名：X-22-167B]10部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80部、メチルメタクリレート10部、およびイソプロピルアルコール150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液に、イソプロ



ビルアルコール83.3部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有する重合体〔II〕溶液（固形分35%）を得た。

【0042】（合成例3）片末端にメタクリロイル基を有する数平均分子量が約10,000のオルガノポリシロキサン化合物〔チッソ（株）製商品名：FM0725〕15部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート75部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部及びメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の共重合体溶液を得た。このものに、メタクリロイルイソシアネート8部を添加し、80℃で6時間反応（赤外吸収スペクトルで2250cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収の消滅を確認）し、側鎖にメタアクリロイル基を有する固形分42%の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール300部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有し、側鎖にメタアクリロイル基を有する重合体〔III〕溶液（固形分22%）を得た。

【0043】（合成例4）片末端にスチレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物〔信越化学工業（株）製商品名：X-22-2440〕10部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部及びメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の共重合体溶液を得た。このものに、イソホロンジイソシアネート28部と2-ヒドロキシエチルアクリレート22部を反応して得られる化合物50部を添加し80℃で6時間反応（赤外吸収スペクトルで2250cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収の消滅を確認）し、固形分50%の側鎖にアクリロイル基を有する共重合体溶液を得た。次に、得られた側鎖にアクリロイル基を有する共重合体溶液に、イソプロピルアルコール300部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、オルガノポリシロキサン単位および4級アンモニウム塩単位を有し、側鎖にアクリロイル基を有する重合体〔IV〕溶液（固形分28%）を得た。

【0044】（4級アンモニウム塩単位を有するが、オルガノポリシロキサン単位を有しない重合体の合成例）：

（合成例5）N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80部、メチルメタクリレート20部およびイソプロピルアルコール150部の混合物を加熱して80℃に

昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分40%の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール83.3部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、4級アンモニウム塩単位を有する重合体〔V〕溶液（固形分34%）を得た。

【0045】（オルガノポリシロキサン単位を有するが、4級アンモニウム塩単位を有しない重合体の合成例）：

（合成例6）片末端にスチレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物〔信越化学工業（株）製商品名：X-22-2440〕30部、メチルメタクリレート70部、およびイソプロピルアルコール150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、及び同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、オルガノポリシロキサン単位を有する重合体〔VI〕溶液（固形分40%）を得た。

【0046】（カルボキシル基含有多官能アクリレートの合成例）：

（合成例7）ジペンタエリスリトールペンタアクリレートを67mol%含有するジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物（日本化薬社製商品名：カヤラッドDPHA、水酸基価69mg KOH/g）163部とピロメリト酸二無水物21.8部、メチルエチルケトン100部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.1部およびN,N-ジメチルベンジルアミン1部を加え、80℃で8時間反応し、カルボキシル基含有多官能アクリレート〔VII〕溶液（固形分65%）を得た。

【0047】実施例1～10

各成分を表1に示した割合で均一に配合して活性エネルギー線硬化性被覆組成物を調製した。各活性エネルギー線硬化性被覆組成物を、透明（ヘイズ値3.0%）な100μm厚の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ダイアホイルヘキスト（株）製：T100E）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が6μmとなるように塗布し、80℃で2分間加熱乾燥した。このものを、出力密度120w/cmの高圧水銀灯を用い、光源下10cmの位置で1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線照射を行い塗膜を形成し、その塗膜について帯電防止性能、透明性、耐摩耗性を試験した。得られた塗膜の評価結果を表2に示した。なお、各評価は下記によった。

【0048】表面固有抵抗値：評価サンプルを23℃、相対湿度60%の恒温室に24時間放置した後、TR-8601型（タケダリケン製）を用い、印加電圧100V、1分値で測定。透明性：

ヘイズ値（H%）で評価。（JIS K-7105）

耐摩耗性：Calibrase社製CS-10Fの摩耗



輪を用い、荷重500gで100回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のヘイズ値とテーパー摩耗試験前のヘイズ値との差 $\Delta H\%$ で評価。なお、基材の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面固有抵抗値は $10^{16}\Omega$ を越え、耐摩耗性は、28.5%であった。

\*【0049】比較例1～2

各成分を表1に示した割合で均一に配合して調製した活性エネルギー線硬化性被覆組成物を、実施例1と同様に試験、評価し、その評価結果を表2に示した。

【0050】

\* 【表1】

表 1

	配合成分と配合量(部)			
	重合体*	多官能アクリレート	光重合開始剤	溶剤
実施例1	I 10.3(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 57.5
実施例2	I 5.2(1.8)	DPHA 33.2	イルガキュア184 0.7	IPA 60.9
実施例3	I 5.2(1.8)	PETA 33.2	イルガキュア184 0.7	IPA 60.9
実施例4	I 10.3(3.5)	VII 48.5(31.5)	イルガキュア184 0.7	IPA 40.5
実施例5	II 10.0(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 57.8
実施例6	III 15.9(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 51.9
実施例7	IV 12.5(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 55.3
実施例8	IV 25.0(7.0)	DPHA 28.0	イルガキュア184 0.7	IPA 46.3
実施例9	IV 12.5(3.5)	TMPTA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 55.3
実施例10	IV 12.5(3.5)	VII 48.5(31.5)	イルガキュア184 0.7	IPA 38.3
比較例1	V 10.3(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 57.5
比較例2	VI 8.8(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 59.0

\* ( ) 内は固形分を示す。

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート

イルガキュア184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

IPA：イソプロピルアルコール

I～VII：合成例1～7参照。

【0051】

【表2】

表 2

	表面固有抵抗値 ( $\Omega$ )	透明性 (H%)	耐摩耗性 ( $\Delta H\%$ )
実施例 1	$6.8 \times 10^8$	3.8	5.8
	$7.9 \times 10^8$	4.0	5.8
	$8.3 \times 10^9$	4.4	6.2
実施例 2	$1.5 \times 10^9$	3.5	4.8
	$1.0 \times 10^9$	3.3	4.7
	$8.8 \times 10^9$	3.8	5.8
実施例 3	$8.5 \times 10^8$	3.4	6.2
	$7.5 \times 10^8$	3.3	6.4
	$8.4 \times 10^9$	3.5	6.8
実施例 4	$9.1 \times 10^8$	3.2	4.8
	$9.4 \times 10^8$	3.2	5.0
	$9.5 \times 10^9$	3.5	5.0
実施例 5	$4.5 \times 10^8$	4.5	6.0
	$4.8 \times 10^8$	4.4	6.5
	$5.8 \times 10^9$	5.2	7.2
実施例 6	$6.8 \times 10^8$	3.8	5.4
	$6.5 \times 10^8$	3.5	5.6
	$7.7 \times 10^8$	4.4	6.4
実施例 7	$5.3 \times 10^8$	3.5	4.9
	$4.2 \times 10^8$	3.8	5.0
	$5.8 \times 10^8$	4.2	5.7
実施例 8	$3.5 \times 10^8$	3.7	8.2
	$2.8 \times 10^8$	3.9	8.0
	$5.2 \times 10^8$	4.4	8.4
実施例 9	$4.2 \times 10^8$	3.3	6.5
	$3.6 \times 10^8$	3.5	6.8
	$6.1 \times 10^8$	3.5	6.7
実施例 10	$7.8 \times 10^8$	3.0	5.0
	$7.4 \times 10^8$	3.2	4.8
	$9.1 \times 10^8$	3.2	5.1
比較例 1	$3.3 \times 10^{11}$	8.8	4.8
	$3.8 \times 10^{11}$	7.5	4.2
	$6.1 \times 10^{12}$	10.5	7.3
比較例 2	$> 10^{16}$	3.1	4.6
	$> 10^{16}$	3.1	4.8
	$> 10^{16}$	3.2	4.6

【0052】表中の数値

上段：硬化後初期

中段：耐湿熱性試験後（80℃、相対湿度90%、120時間）

下段：耐水性試験後（50℃の流水に30分間浸漬）

【0053】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、帯電防止性、透明性、耐摩耗性に優れ、耐湿熱性、耐水性等の耐久性も良好な皮膜を与える。中でも特に、(A)成分として側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合体を用いた場合、耐水性の優れた皮膜が得られる。

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer (A) which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit, and the activity energy-line hardenability coat constituent containing the polyfunctional acrylate (B) which has three or more acryloyl radicals in intramolecular.

[Claim 2] (A) The organopolysiloxane compound with which the polymer which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit of a component has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule, They are the tertiary amine compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the thing obtained by making into quarternary ammonium salt the tertiary amine polymer compound which copolymerized and obtained acrylic ester if needed (meta) by alkyl chloride. An activity energy-line hardenability coat constituent according to claim 1.

[Claim 3] (A) The activity energy-line hardenability coat constituent according to claim 1 whose polymer of a component is a polymer which has an acryloyl (meta) radical in the side chain which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit.

[Claim 4] (A) The polymer which has an acryloyl (meta) radical in the side chain which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit of a component The organopolysiloxane compound which has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule, The tertiary amine compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, And the acrylic ester which has a functional group (meta) is copolymerized. It is the polymer which has an acryloyl (meta) radical in the side chain obtained by making the tertiary amine polymer compound which added and obtained the compound which has an acryloyl (meta) radical to the obtained copolymer into quarternary ammonium salt by alkyl chloride. An activity energy-line hardenability coat constituent according to claim 3.

[Claim 5] (A) The activity energy-line hardenability coat constituent containing the polymer of 1 - 40 % of the weight of a component, 60 - 99 % of the weight of acrylate of three or more organic functions of the (B) component, 0 - 20 % of the weight of polymerization nature monomers besides (C), and (D) photopolymerization initiator according to claim 1 or 3.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is hardened by irradiating an activity energy line, and relates to the activity energy-line hardenability coat constituent which forms the coat excellent in abrasion resistance, antistatic nature, and transparency.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the lightweight nature, easy-workability, shock resistance, etc. are excellent, a plastic, for example, a polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, vinyl chloride resin, ABS plastics, cellulose acetate, etc. are used for various applications, such as a container, an instrument panel, a packing material, and housing.

[0003] However, since these plastics have low surface hardness, a blemish tends to attach them, and they have the fault that the original transparency or the original appearance which the resin has is remarkably spoiled in transparent resin like a polycarbonate, and make difficult the activity of the plastic in the field which needs abrasion resistance. For this reason, the activity energy-line hardenability rebound ace court ingredient (covering material) which gives abrasion resistance to the front face of these plastics is called for. However, static electricity has the big fault of a surface specific resistance value being high and being easy to generate the hardening layer of a commercial activity energy-line hardenability rebound ace court ingredient, and generating of this static electricity promotes adhesion for the product of dust, and has become the cause of spoiling the fine sight of a product, and transparency. In order to avoid such a fault, the activity energy-line hardenability covering material which gives the coat which gives abrasion resistance and antistatic nature on the surface of a plastic is called for.

[0004] As activity energy-line hardenability resin covering material which gives the coat possessing abrasion resistance, antistatic nature, and transparency, the copolymer which has quarternary ammonium salt, and the coat constituent (JP,6-73305,A, JP,6-180859,A) containing polyfunctional (meta) acrylic ester are already proposed, for example. Although it is the level of 1010-1012-/omega and the instrument panel of an automobile and the application of a packing material are enough, it sets now for the application of the conveyance container of precision members, such as housing of a computer or communication equipment, and IC, LED, etc., and the antistatic nature (surface specific resistance) of the coat obtained from the covering material indicated by these official reports is 108-109. The more advanced antistatic engine performance of the level of omega has been required. In covering material given [ above-mentioned ] in an official report, when it was going to raise the level of the antistatic nature of a coat, there was a problem that an increase and the abrasion resistance of a coat which needs to carry out and is obtained in that case fell, about an amount with the relative copolymer which has quarternary ammonium salt in a coat constituent.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is rich in abrasion resistance, and aims at offer of the coat constituent which gives the coat excellent in the antistatic engine performance.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the activity energy-line hardenability coat constituent containing the polymer (A) which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit, and the polyfunctional acrylate (B) which has three or more acryloyl radicals in intramolecular.

[0007]

[Function] (A) Since the polymer which has the antistatic nature of a component can be pulled up on a coat front face by the organopolysiloxane frame in a molecule, even if it is the same loadings as the former, the coat which has sufficient antistatic nature is obtained and it does not reduce abrasion resistance. Moreover, by introducing an organopolysiloxane frame into this polymer, the hydrophilic property of a polymer is reduced, compatibility with the

polyfunctional acrylate of the (B) component improves, and the transparency of the coat obtained improves.  
[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

(A) The polymer of the polymer:(A) component which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit gives the antistatic engine performance to a coat, it is the polymer which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit, and this polymer may have an acryloyl (meta) radical in a side chain as occasion demands.

[0009] The polymer of this (A) component is obtained by making into quarternary ammonium salt the tertiary amine polymer compound which carried out the polymerization of the organopolysiloxane compound (a1) which has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule, and the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and obtained it by the 4th class-ized agent. In case an organopolysiloxane compound (a1) and the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule are copolymerized, in addition to these monomers, copolymerization of other acrylic ester (meta) (a3) can be carried out.

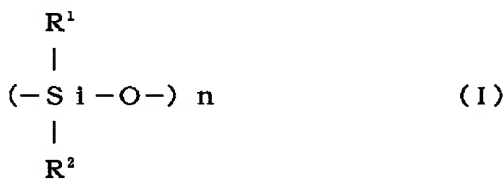
[0010] Moreover, the polymer of this (A) component is obtained by carrying out the polymerization of the organopolysiloxane compound (a1) which has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule, and the quarternary ammonium salt (a4) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule. In case the quarternary ammonium salt (a4) which has one radical polymerization nature machine in an organopolysiloxane compound (a1) and 1 molecule is copolymerized, in addition to these monomers, other acrylic ester (meta) (a3) can also be copolymerized.

[0011] The organopolysiloxane compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule Although it is not restricted especially as long as it has radical polymerization nature machines, such as an acrylic, methacrylic one, styryl, cinnamate, vinyl, and an allyl compound, in [ one ] 1 molecule If the ease of copolymerization with the quarternary ammonium salt (a4) which has the tertiary amine compound (a2) or radical polymerization nature machine which has this (a1) and a radical polymerization nature machine is taken into consideration It is desirable that it is the organopolysiloxane compound which has an acrylic, methacrylic one, and the radical polymerization nature machine of styryl.

[0012] Moreover, in case the quarternary ammonium salt (a4) which has the tertiary amine compound (a2) or radical polymerization nature machine which has a radical polymerization nature machine carries out a polymerization, the organopolysiloxane compound (a1) which has two sulfhydryl groups can also be suitably used into 1 molecule introduced by chain transfer into a polymer through sulfide association. The organopolysiloxane unit included in these organopolysiloxane compound (a1) is expressed with the following general formula (I).

[0013]

[Formula 1]

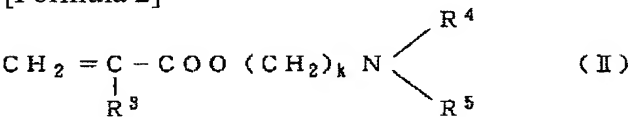


[0014] (Among the formula, even if R1 and R2 are the same, you may differ, and it is a methyl group or a phenyl group, and n expresses five or more integers.)

the number average molecular weight of the organopolysiloxane of (a1) -- 400-60,000 -- 1,000-30,000 are preferably desirable. (a2) The tertiary amine compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule of a component is expressed with a bottom type (II).

[0015]

[Formula 2]



[0016] (As for k, the carbon number in which R3 contains H or CH3 in among a formula, and R4 and R5 may contain H or a substituent expresses the integer of 1-6 for the alkyl group of 1-9.)

As this (a2) component, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N,

and N-dimethylaminopropyl methacrylate, N, and N-dimethylamino butyl methacrylate, N, and N-dihydroxyethyl-amino-ethyl-methacrylate, N, and N-dipropylamino ethyl methacrylate, N, and N-dibutylamino ethyl methacrylate etc. is mentioned, for example.

[0017] Moreover, that which formed into 4 class the tertiary amine compound expressed with the above-mentioned formula (II) as quarternary ammonium salt which has one radical polymerization nature machine by the 4th class-ized agents, such as sulfonates, such as alkyl sulfuric acid, such as halogenides, such as alkyl chloride, such as methyl chloride and butyl chloride, a methyl bromide, methylbenzyl chloride, and benzyl chloride, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, and a dipropyl sulfuric acid, p-toluenesulfonic-acid methyl, and benzenesulfonic acid methyl, is mentioned into 1 molecule of a component (a4).

[0018] In case an organopolysiloxane compound (a1), the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, or quarternary ammonium salt (a4) is copolymerized, in addition to these monomers, acrylic ester (meta) (a3) can be used. As acrylic ester (meta) of this (a3) component For example, the methyl (meta) acrylate which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, Ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, ISO-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, Ethoxyethyl (meta) acrylate, ethyl carbitol (meta) acrylate, Butoxy ethyl (meta) acrylate, cyano ethyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0019] In case an organopolysiloxane compound (a1), the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, or quarternary ammonium salt (a4) is copolymerized, the amount of the organopolysiloxane compound (a1) used is 5 - 30 % of the weight preferably one to 40% of the weight among 100 % of the weight of copolymeric monomers. At less than 1 % of the weight, sufficient antistatic nature for a chip and a coat is not obtained by the capacity which pulls out a vinyl polymerization object on a coat front face (GURIDO out). Moreover, if it exceeds 40 % of the weight, the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine, or the operating rate of quarternary ammonium salt (a4) will fall into 1 molecule, and sufficient antistatic nature will not be obtained.

[0020] The amount of the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule of another side, or the quarternary ammonium salt (a4) used is 60 - 95 % of the weight preferably 60 to 99% of the weight among 100 % of the weight of copolymeric monomers. Antistatic nature sufficient at less than 60 % of the weight for a coat is not obtained. Moreover, if it exceeds 99 % of the weight, the operating rate of an organopolysiloxane compound (a1) will fall, and sufficient antistatic nature for a coat will not be obtained.

[0021] the above, a monomer (a1), and (a2) -- as for copolymerization, and (a3) (a4) is performed in a solvent using the usual radical polymerization initiator. As a solvent, aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, ethyl acetate, Ester, such as propyl acetate and butyl acetate, methyl alcohol, ethyl alcohol, Alcohols, such as n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, and n-butyl alcohol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 2-butoxyethanol, Ethylene glycol wood ether, ethylene glycol diethylether, Ether ester and water, such as ether, such as diethylene-glycol wood ether, 2-methoxy ethyl acetate, 2-ethoxyethyl acetate, and 2-butoxy ethyl acetate, are mentioned, and the mixed activity of these can also be carried out.

[0022] As a radical polymerization initiator used for a polymerization reaction, azo compounds, such as organic peroxide [, such as benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, and a cumene hydroperoxide, ], 2,2'-azobis isobutyronitrile, 2, and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), are used suitably. the monomer concentration in polymerization liquid -- usually -- 10 - 60 % of the weight -- it is -- a polymerization initiator -- usually -- monomer mixture -- receiving -- 0.1 - 10 % of the weight -- desirable -- 0.3 - 2 % of the weight -- an amount activity is carried out.

[0023] When you copolymerize acrylic ester (a3) an organopolysiloxane compound (a1), the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and if needed (meta), let the tertiary amine polymer compound copolymerized and obtained be quarternary ammonium salt (A) using the 4th class-ized agent. As the 4th class-ized agent, sulfonates, such as alkyl sulfuric acid, such as halogenides, such as alkyl chloride, such as methyl chloride and butyl chloride, a methyl bromide, methylbenzyl chloride, and benzyl chloride, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, and a dipropyl sulfuric acid, p-toluenesulfonic-acid methyl, and benzenesulfonic acid methyl, are mentioned, for example.

[0024] Also in the polymer (A) which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit which are acquired by these approaches The organopolysiloxane compound which has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule (a1), The tertiary amine compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule (a2), And copolymerized and obtained acrylic ester (a3) if needed (meta).

The polymer obtained by making a tertiary amine polymer compound into quarternary ammonium salt by alkyl chloride is desirable especially from the point that excel in compatibility with the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in intramolecular, and a coat with sufficient transparency is obtained.

[0025] If the polymer which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit which have an acryloyl (meta) radical is used for a side chain as a polymer (A) which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit, association is formed between this polymer (A) and polyfunctional acrylate (B) at the time of an activity energy-line exposure, and improvement in the endurance of the antistatic engine performance can be aimed at.

[0026] The polymer (A) which has an acryloyl (meta) radical in the side chain of the polymer which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit For example, when an organopolysiloxane compound (a1), the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, or quarternary ammonium salt (a4) is copolymerized, After copolymerizing glycidyl (meta) acrylate in addition to these monomers, it is obtained by adding an acrylic acid (meta) (the tertiary amine polymer compound obtained further being made into quarternary ammonium salt by the 4th class-ized agent, when a tertiary amine compound (a2) is used).

[0027] Moreover, when an organopolysiloxane compound (a1), the tertiary amine compound (a2) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, or quarternary ammonium salt (a4) is copolymerized, It adds to these monomers. Hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, After copolymerizing the acrylate which has hydroxyl groups, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate and dipentaerythritol pentaacrylate, (meta), The acrylate which has hydroxyl groups, such as hydroxyethyl (meta) acrylate and hydroxypropyl (meta) acrylate, (meta), and tolylene diisocyanate, The adduct of the mole ratio 1 to 1 of isocyanate compounds, such as isophorone diisocyanate and hexamethylene di-isocyanate, It is obtained by adding methacryloyl isocyanate, 2-methacryloiloxyethyl isocyanate, etc. (the obtained tertiary amine polymer compound being further made into quarternary ammonium salt by the 4th class-ized agent, when a tertiary amine compound (a2) is used).

[0028] Also in the polymer (A) which has an acryloyl (meta) radical in the side chain which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit which are acquired by these approaches The organopolysiloxane compound which has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule (a1), The tertiary amine compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule (a2), And after adding the compound which copolymerizes the acrylic ester which has a functional group (meta), and has an acryloyl (meta) radical subsequently to this polymer, The polymer (A) obtained by making a tertiary amine compound into quarternary ammonium salt by alkyl chloride is desirable especially from the point that excel in compatibility with the polyfunctional acrylate (B) which has three or more acryloyl radicals in intramolecular, and a paint film with sufficient transparency is obtained.

[0029] (B) As polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in the intramolecular of a polyfunctional acrylate (B) component For example, trimethylolpropane triacrylate, ethylene oxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, Propylene oxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, Tris (acryloxyethyl) isocyanurate, caprolactone denaturation tris (acryloxyethyl) isocyanurate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol triacrylate, Alkyl denaturation dipentaerythritol tetraacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol pentaacrylate, Caprolactone denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, the carboxyl group content polyfunctional acrylate reacted and obtained by tetracarboxylic dianhydride and intramolecular in the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals, And these two or more sorts of mixture is mentioned.

[0030] As an example of tetracarboxylic dianhydride Pyromellitic dianhydride, 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, A 4 and 4'-BIFUTARU acid-anhydride, 4, and 4'-oxo-JIFUTARU acid anhydride, A 4 and 4'-(hexafluoro isopropylidene) JIFUTARU acid anhydride, 1, 2, 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, the 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 4 -(2, 5-dioxo tetrahydrofuran-3-IRU)- A tetralin -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride, bicyclo [2.2.2] oct-7-en - 2, 3, 5, and 6-tetracarboxylic dianhydride etc. is mentioned.

[0031] Moreover, as an example of the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals, a pentaerythritol thoria chestnut rate, dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, such mixture, etc. are mentioned to intramolecular. The carboxyl group content polyfunctional acrylate reacted and obtained by dipentaerythritol hexaacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, tetracarboxylic dianhydride, and intramolecular in the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals also in the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in these intramoleculars, and such mixture are desirable especially from the point of giving the wear-resistant outstanding coat.



[0032] Arbitration component: Don't bar using the acrylate which has other polymerization nature monomers (C) other than the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in the intramolecular of the polymer which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit of the above-mentioned (A) component, and the (B) component, and has one piece or two acryloyl radicals in intramolecular. Specifically, the urethane acrylate which has two acryloyl radicals, and epoxy acrylate can be used in the range (20 or less % of the weight in a coat component) to which abrasion resistance and antistatic nature do not fall.

[0033] Moreover, in addition to the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals, a photopolymerization initiator is used for the polymer which has the above-mentioned organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit, and intramolecular when using ultraviolet rays for hardening of a coat constituent as an activity energy line. As a photopolymerization initiator, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin isopropyl ether, benzoin butyl ether, a diethoxy acetophenone, Benzyl dimethyl ketal, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a benzophenone, 2 and 4, 6-trimethyl benzoin diphenylphosphine oxide, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)-Butane-1-ON, MIHIRAZU ketone, N, and N-dimethylamino isoamyl benzoate, 2-chloro thioxan ton, 2, and 4-diethyl thioxan ton etc. is mentioned, and these photopolymerization initiators can also use two or more sorts together suitably.

[0034] The various additives blended with these kinds, such as an ultraviolet ray absorbent (for example, a benzotriazol system, a benzophenone system, a salicylic-acid system, a cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent), UV stabilizer (for example, hindered amine system UV stabilizer), an anti-oxidant (for example, a phenol system, a sulfur system, the Lynn system anti-oxidant), an antiblocking agent, a slipping agent, and a leveling agent, of constituent in order to improve coat physical properties in the activity energy-line hardenability coat constituent of this invention can be respectively blended 0.01 to 2% of the weight during the presentation which forms a coat. Furthermore, the same thing as the solvent used on the occasion of manufacture of the viscosity control of a coat constituent or a polymer can be used.

[0035] The amount of the polymer used which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt unit of a Coat Constituent:(A) component is 5 - 25 % of the weight preferably one to 40% of the weight among 100 % of the weight of formed elements of the coat formation except a solvent. The coat which has antistatic nature sufficient at less than 1 % of the weight is not obtained. Moreover, if it exceeds 40 % of the weight, the abrasion resistance of a coat will fall. Moreover, the amount of the polyfunctional acrylate used which has three or more acryloyl radicals in the intramolecular of the (B) component is 75 - 95 % of the weight preferably 60 to 99% of the weight among 100 % of the weight of formed elements of the coat formation except a solvent. The coat which has abrasion resistance sufficient at less than 60 % of the weight is not obtained. Moreover, if it exceeds 99 % of the weight, the coat which has sufficient antistatic nature will not be obtained.

[0036] It is preferably used in the formed element of coat formation three to 10% of the weight 20 or less % of the weight in order for other polymerization nature monomers other than (A) and the (B) component (C) to give flexibility to the viscosity control of a constituent, and the coat obtained. As for a photopolymerization initiator, the sum of the polymerization nature component of (A), (B), and (C) is used one to 5% of the weight preferably 10 or less % of the weight.

[0037] the coat constituent of this invention is the coating approach with coating instruments, such as a dipping method, the flow coat method, a spray method, the bar coat method and a gravure coat, a roll coat, a blade coat, and the Ayr knife coat, and 1-50 micrometers of 1-20-micrometer thick coats obtain, obtain and carry out coating to plastics base materials, such as a polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, a polyamide, vinyl chloride resin, and ABS plastics, preferably on a plastics base material front face after solvent desiccation and an activity energy-line exposure.

[0038] Subsequently, in order to carry out bridge formation hardening of the applied coat constituent layer, activity energy lines, such as ultraviolet rays emitted from the light source of a xenon lamp, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a carbon arc lamp, a tungsten lamp, etc. or an electron ray usually taken out from a 20-2000kV electron ray accelerator, alpha rays, beta rays, and a gamma ray, are irradiated, are stiffened, and a coat is made to form. The surface specific resistance value of this coat is 10<sup>8</sup>-10<sup>9</sup>. It is the level of omega and is rich in transparency and abrasion resistance.

[0039]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail further. In addition, the section in an example and % mean weight section and weight %, respectively.

[0040] (Synthetic example of the polymer which has an organopolysiloxane unit and a quarternary-ammonium-salt unit) : (synthetic example 1) -- the number average molecular weight which has a styrene radical at the piece end --

organopolysiloxane compound [of 11,300 -- trade name [ by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. ]: -- X-22-2440] -- the 30 sections When the mixture of the N and N-dimethylaminoethyl methacrylate 70 section and the isopropyl alcohol 150 section is heated and temperature up is carried out to 80 degrees C, And from the time of this temperature up, 2 hours after, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer solution of 40% of solid content was obtained. next -- obtaining -- having had -- a copolymer -- a solution -- isopropyl alcohol -- 83.3 -- the section -- having added -- after -- a methyl chloride -- the system of reaction -- introducing -- 50 -- degree C -- six -- an hour -- reacting -- organopolysiloxane -- a unit -- and -- quarternary ammonium salt -- a unit -- having -- a polymer -- [-- I --] -- a solution (34% of solid content) -- having obtained .

[0041] (Synthetic example 2) the number average molecular weight which has a sulfhydryl group in both ends -- organopolysiloxane compound [of 3,340 -- trade name [ by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. ]: -- X-22-167B] -- the 10 sections The N and N-dimethylaminoethyl methacrylate 80 section, the methyl methacrylate 10 section, And when the mixture of the isopropyl alcohol 150 section was heated and temperature up was carried out to 80 degrees C, from the time of this temperature up, 2 hours after, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer solution of 40% of solid content was obtained. next -- obtaining -- having had -- a copolymer -- a solution -- isopropyl alcohol -- 83.3 -- the section -- having added -- after -- a methyl chloride -- the system of reaction -- introducing -- 50 -- degree C -- six -- an hour -- reacting -- organopolysiloxane -- a unit -- and -- quarternary ammonium salt -- a unit -- having -- a polymer -- [-- II --] -- a solution (35% of solid content) -- having obtained .

[0042] (Synthetic example 3) the number average molecular weight which has a methacryloyl radical at the piece end -- organopolysiloxane compound [of about 10,000 -- trade name [ by Chisso Corp. ]: -- when the mixture of the FM0725] 15 section, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate 75 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 10 section, and the methyl-ethyl-ketone 150 section was heated and temperature up was carried out to 80 degrees C, from the time of this temperature up, 2 hours after, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer solution of 40% of solid content be obtained The methacryloyl isocyanate 8 section was added to this thing, the reaction (dissipation of absorption of the isocyanate radical of 2250cm<sup>-1</sup> is checked with an infrared absorption spectrum) was carried out to it at 80 degrees C for 6 hours, and the copolymer solution of 42% of solid content which has a meta-acryloyl radical in a side chain was obtained. next -- obtaining -- having had -- a copolymer -- a solution -- isopropyl alcohol -- 300 -- the section -- having added -- after -- a methyl chloride -- the system of reaction -- introducing -- 50 -- degree C -- six -- an hour -- reacting -- organopolysiloxane -- a unit -- and -- quarternary ammonium salt -- a unit -- having -- a side chain -- meta--- acryloyl -- a radical -- having -- a polymer -- [-- III --] -- a solution (22% of solid content) -- having obtained .

[0043] (Synthetic example 4) organopolysiloxane compound [which has a styrene radical at the piece end -- trade name [ by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. ]: -- when the mixture of the X-22-2440]10 section, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate 80 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 10 section, and the methyl-ethyl-ketone 150 section was heated and temperature up was carried out to 80 degrees C, from the time of this temperature up, 2 hours after, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer solution of 40% of solid content was obtained. The compound 50 section obtained in response to this thing in the isophorone diisocyanate 28 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 22 section was added, the reaction (dissipation of absorption of the isocyanate radical of 2250cm<sup>-1</sup> is checked with an infrared absorption spectrum) was carried out at 80 degrees C for 6 hours, and the copolymer solution which has an acryloyl radical in the side chain of 50% of solid content was obtained. next -- obtaining -- having had -- a side chain -- acryloyl -- a radical -- having -- a copolymer -- a solution -- isopropyl alcohol -- 300 -- the section -- having added -- after -- a methyl chloride -- the system of reaction -- introducing -- 50 -- degree C -- six -- an hour -- reacting -- organopolysiloxane -- a unit -- and -- quarternary ammonium salt -- a unit -- having -- a side chain -- acryloyl -- a radical -- having -- a polymer -- [-- IV --] -- a solution (28% of solid content) -- having obtained .

[0044] : (synthetic example 5) (Synthetic example of the polymer which does not have an organopolysiloxane unit although it has a quarternary-ammonium-salt unit) When the mixture of the N and N-dimethylaminoethyl methacrylate 80 section, the methyl methacrylate 20 section, and the isopropyl alcohol 150 section was heated and temperature up was carried out to 80 degrees C, from the time of this temperature up, 2 hours after, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer solution of 40% of solid content was obtained. next -- obtaining -- having had -- a copolymer -- a solution -- isopropyl alcohol -- 83.3 -- the section -- having added -- after -- a methyl chloride -- the system of reaction -- introducing -- 50 -- degree C -- six -- an hour -- reacting -- quarternary ammonium salt -- a unit -- having -- a polymer -- [-- V --] -- a solution (34% of solid content) -- having obtained .

[0045] (Although it has an organopolysiloxane unit) synthetic example [ of a polymer ]: (synthetic example 6) which

does not have a quarternary-ammonium-salt unit -- organopolysiloxane compound [which has a styrene radical at the piece end -- trade name [ by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. ]: -- X-22-2440] -- the 30 sections When the mixture of the methyl methacrylate 70 section and the isopropyl alcohol 150 section is heated and temperature up is carried out to 80 degrees C, and -- said -- temperature up -- the time -- two -- an hour -- after -- respectively -- azobisisobutyronitril -- 0.3 -- the sections -- every -- adding -- 80 -- degree C -- eight -- an hour -- reacting -- organopolysiloxane -- a unit -- having -- a polymer -- [-- VI --] -- a solution (40% of solid content) -- having obtained .

[0046] : (Synthetic example of carboxyl group content polyfunctional acrylate) (Synthetic example 7) dipentaerythritol pentaacrylate -- 67-mol % -- the mixture (it Kaya-Rudd-DPHA(s) the trade name by Nippon Kayaku Co., Ltd.): of the dipentaerythritol hexaacrylate to contain and dipentaerythritol pentaacrylate The hydroxyl value 69 mgKOH/g163 section and the pyromellitic dianhydride 21.8 section, The methyl-ethyl-ketone 100 section, hydroquinone monomethyl ether 0.1 section and N, and N-dimethyl benzylamine 1 section was added, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the carboxyl group content polyfunctional acrylate [VII] solution (65% of solid content) was obtained.

[0047] It blended with homogeneity at a rate which showed an example 1 - 10 each component in a table 1, and the activity energy-line hardenability coat constituent was prepared. each activity energy-line hardenability coat constituent -- transparency (3.0% of Hayes values) -- it applied to the biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (the product made from diamond HOIRUHEKISUTO: T100E) of 100-micrometer thickness so that a bar coating machine might be used and the film thickness after desiccation might be set to 6 micrometers, and stoving was carried out to it for 2 minutes at 80 degrees C. The high-pressure mercury-vapor lamp of output density 120 w/cm is used for this thing, and they are 1000 mJ/cm<sup>2</sup> in the location of 10cm under the light source. UV irradiation was performed, the paint film was formed and the antistatic engine performance, transparency, and abrasion resistance were examined about that paint film. The assessment result of the obtained paint film was shown in a table 2. In addition, each assessment was depended below.

[0048] Surface specific-resistance value: Measure with a value for applied-voltage 100 V or 1 minute using TR-8601 mold (product made from TAKEDARIKEN) after leaving an assessment sample for 24 hours in 23 degrees C and the thermostatic chamber of 60% of relative humidity. Transparency: The Hayes value (H %) estimates. (JIS K-7105) wear-resistant: -- the product made from Calibrase -- the wear ring of CS-10F -- using -- 500g of loads -- a 100 revolution Taber abrasion test -- carrying out -- difference deltaH% of the Hayes value after the Taber abrasion test, and the Hayes value before the Taber abrasion test -- assessment. In addition, the surface specific resistance value of the biaxial-stretching polyethylene terephthalate film of a base material exceeded 1016 ohms, and abrasion resistance was 28.5%.

[0049] The activity energy-line hardenability coat constituent which blended the example 1 of a comparison - 2 each component with homogeneity, and prepared them at a rate shown in a table 1 was examined and evaluated like the example 1, and the assessment result was shown in a table 2.

[0050]

[A table 1]

表 1

	配合成分と配合量（部）				
	重合体*	多官能アクリレート	光重合開始剤	溶剤	
実施例 1	I 10.3(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 57.5	
実施例 2	I 5.2(1.8)	DPHA 33.2	イルガキュア184 0.7	IPA 60.9	
実施例 3	I 5.2(1.8)	PETA 33.2	イルガキュア184 0.7	IPA 60.9	
実施例 4	I 10.3(3.5)	VII 48.5(31.5)	イルガキュア184 0.7	IPA 40.5	
実施例 5	II 10.0(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 57.8	
実施例 6	III 15.9(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 51.9	
実施例 7	IV 12.5(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 55.3	
実施例 8	IV 25.0(7.0)	DPHA 28.0	イルガキュア184 0.7	IPA 46.3	
実施例 9	IV 12.5(3.5)	TMPTA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 55.3	
実施例10	IV 12.5(3.5)	VII 48.5(31.5)	イルガキュア184 0.7	IPA 38.3	
比較例 1	V 10.3(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 57.5	
比較例 2	VI 8.8(3.5)	DPHA 31.5	イルガキュア184 0.7	IPA 59.0	

\*（ ）内は固形分を示す。

- DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート
- TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート
- イルガキュア184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
- IPA：イソプロピルアルコール
- I～VII：合成例1～7参照。

表 2	表面固有抵抗値 (Ω)	透明性 (H%)	耐摩耗性 (ΔH%)
実施例 1	6.8×10 <sup>8</sup>	3.8	5.8
	7.9×10 <sup>8</sup>	4.0	5.8
	8.3×10 <sup>9</sup>	4.4	6.2
実施例 2	1.5×10 <sup>8</sup>	3.5	4.8
	1.0×10 <sup>8</sup>	3.3	4.7
	8.8×10 <sup>9</sup>	3.8	5.3
実施例 3	8.5×10 <sup>8</sup>	3.4	6.2
	7.5×10 <sup>8</sup>	3.3	6.4
	8.4×10 <sup>9</sup>	3.5	6.8
実施例 4	9.1×10 <sup>8</sup>	3.2	4.8
	9.4×10 <sup>8</sup>	3.2	5.0
	9.5×10 <sup>9</sup>	3.5	5.0
実施例 5	4.5×10 <sup>8</sup>	4.5	6.0
	4.8×10 <sup>8</sup>	4.4	6.5
	5.8×10 <sup>9</sup>	5.2	7.2
実施例 6	6.8×10 <sup>8</sup>	3.8	5.4
	6.5×10 <sup>8</sup>	3.5	5.6
	7.7×10 <sup>8</sup>	4.4	6.4
実施例 7	5.3×10 <sup>8</sup>	3.5	4.9
	4.2×10 <sup>8</sup>	3.8	5.0
	5.8×10 <sup>8</sup>	4.2	5.7
実施例 8	3.5×10 <sup>8</sup>	3.7	8.2
	2.8×10 <sup>8</sup>	3.9	8.0
	5.2×10 <sup>8</sup>	4.4	8.4
実施例 9	4.2×10 <sup>8</sup>	3.3	6.5
	3.6×10 <sup>8</sup>	3.5	6.8
	6.1×10 <sup>8</sup>	3.5	6.7
実施例 10	7.8×10 <sup>8</sup>	3.0	5.0
	7.4×10 <sup>8</sup>	3.2	4.8
	9.1×10 <sup>8</sup>	3.2	5.1
比較例 1	3.3×10 <sup>11</sup>	8.8	4.8
	3.8×10 <sup>11</sup>	7.5	4.2
	6.1×10 <sup>12</sup>	10.5	7.3
比較例 2	> 10 <sup>16</sup>	3.1	4.6
	> 10 <sup>16</sup>	3.1	4.8
	> 10 <sup>16</sup>	3.2	4.6

[0052] numerical upper case [ in a table ]: -- the early stages of after hardening -- middle: -- after a resistance-to-moist-heat trial (80 degrees C, 90% of relative humidity, 120 hours)  
Lower berth: After a waterproof trial (immersed in a 50-degree C stream for 30 minutes)

[0053]  
[Effect of the Invention] It excels in antistatic nature, transparency, and abrasion resistance, and, as for the activity energy-line hardenability coat constituent of this invention, endurance, such as resistance to moist heat and a water resisting property, also gives a good coat. When the polymer which has an acryloyl (meta) radical is used for a side chain as a (A) component even especially in inside, the waterproof outstanding coat is obtained.